

Patent Abstract of Japan

(11) Publication number : 54-116350

(43) Date of publication of application : 10.09.1979
(21) Application number : 53-24228
(22) Date of filing : 02.03.1978
(51) Int.CI. : C25D 11/18

Title of the Invention : METHOD FOR SEALING ALUMITE OF
ALUMINUM OR ALUMINUM ALLOY

Inventor(s) : Koji OKUMURA et al.

Applicant : Nippon Senka Industrial Corporation

Abstract

This invention provides a method for sealing alumite of aluminum or aluminum alloy using processing solvent having a stability which can realize longtime usage.

According to the present invention, it is characterized that anodized aluminum or aluminum alloy is processed in the processing solvent containing at least 1- 20g/l of acetate heavy-metal salt and zirconium fluoride, and 0.2-5g/l of sulfone derivative of 4.4'-isopropyl phenol formaldehyde condensation polymerization.

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—116350

⑬Int. Cl.²
C 25 D 11/18

識別記号 ⑭日本分類
12 A 49

庁内整理番号 ⑮公開 昭和54年(1979)9月10日
6554—4K

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑯アルミニウム及びその合金の陽極酸化皮膜の
封孔処理方法

⑰特 願 昭53—24228

⑱出 願 昭53(1978)3月2日

⑲発 明 者 奥村弘次
宝塚市仁川宮西町二番六号

⑲発 明 者 小泉久則
松原市天美東1丁目92

⑳出 願 人 日本染化工業株式会社
大阪市鶴見区放出東一丁目十七
番三十四号

㉑代 理 人 弁理士 三枝英二 外1名

明 細 書

発明の名称 アルミニウム及びその合金の陽極酸化皮膜の封孔処理方法

特許請求の範囲

① 陽極酸化したアルミニウム又はその合金を、酢酸重金属塩及び弗化ジルコニウムの少なくとも1種を1～20 g/l、及び4,4'-イソプロピリデンジフェノールホルムアルデヒド縮重合物のスルホン酸誘導体を0.2～5 g/l含有する水溶液中で処理することを特徴とするアルミニウム及びその合金の陽極酸化皮膜の封孔処理方法。

発明の詳細な説明

本発明はアルミニウム及びその合金の陽極酸化皮膜の封孔処理方法に関する。

アルミニウム及びその合金の陽極酸化皮膜はそ

のまゝでは多孔質吸湿性であり耐蝕性が悪くまた汚れ易いので、封孔処理を施す必要がある。

従来行われている封孔処理方法としては、沸騰^{水/1字加入}中に浸漬し煮沸する方法、4～5気圧の加熱水系気中で処理する方法、酢酸ニッケル、酢酸コバルトの如き酢酸重金属塩又は弗化ジルコニウムの水溶液中で処理する方法等がある。これらの処理によつて、アルミニウムの酸化皮膜に結晶水が加水されてアルミナその他の酸化物の水和物が生成し、これに伴なり体積膨脹によつて多孔質な皮膜が封孔される。これによつて耐蝕性が向上すると云われている。

然しながらこれらの封孔処理にはそれぞれ次のような欠点がある。

(1) 沸騰水処理は操作が簡単で大量処理が可能で

あるが、なお耐蝕性に乏しいという大きな欠点がある。

(2) 加圧水蒸気処理は沸騰水処理に比し耐蝕性にバラつきがなく確実性があるが、大量処理ができず、建材用などの大型材料の処理が困難であり、処理しようとするれば設備費が高価となる。

(3) 酢酸ニッケル、酢酸コバルトなどの酢酸の重金屬塩又は弗化ジルコニウムの水溶液で処理する方法は、操作が簡単で耐蝕性もある程度向上するが未だ充分満足しうるには至らない。しかも処理後のアルミニウム表面に「粉ふき」と称される微粉末を生ずるのでパフ研摩等の後仕上げをしなければならぬ。またアルミニウムの染色物を処理する場合にはこの「粉ふき」のために色相が白っぽくネケた感じになる

このような粉ふき現象を解消するために、酢酸ニッケル等にナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、リグノスルホン酸塩或いはスルホサリチル酸ホルムアルデヒド縮合物を併用する方法が提案されているが、これらの方法によつても粉ふき現象は未だ充分防止することができず、また封孔効果も充分でない。さらにまた、斯かる封孔処理液は長時間の継続使用に耐える安定性を有することが要望されている。

本発明は上記の如き従来法の有する欠点を解消し、就中酢酸重金屬塩又は弗化ジルコニウムを含有する処理液の諸欠点をすべて解消し、かつ長時間継続使用し得るすぐれた安定性を有する処理液を用いる封孔処理方法を提供するものである。

本発明は陽極酸化したアルミニウム及びその合

金を酢酸重金屬塩及び弗化ジルコニウムの少なくとも1種及び4,4'-イソプロピリデンジフェノールホルムアルデヒド縮合物のスルホン酸誘導体を含有する水溶液中で処理することを特徴とする。

本発明に用いる酢酸の重金屬塩としては、酢酸ニッケル、酢酸コバルト、酢酸銅、酢酸クロム、酢酸鉛、酢酸ジルコニウム等が例示される。

また4,4'-イソプロピリデンジフェノールホルムアルデヒド縮^重合物のスルホン酸誘導体は4,4'-^{1,2}イソプロピリデンジフェノール1.0モル当り0.5～1.5モルのホルムアルデヒドの縮重合体に酸性亜硫酸ナトリウム0.5～3モルを付加させるか、又は4,4'-イソプロピリデンジフェノール1.0モル当り硫酸0.5～3モルを用いてスルホン化し、これをホルムアルデヒド0.5～1.0モルと縮重合

させることによつて得られる。斯くして得られた縮重合体のスルホン酸誘導体は通常約500～5000の平均分子量を有している。〔平均分子量はゲル濾過法により、セファデックスG-25（ファルマシア・ファインケミカルズ社製）を充填剤とし、ビタミンB₁₂、ブルーデキストランを標準物質として測定する〕

本発明の封孔処理方法は上記の酢酸重金屬塩及び弗化ジルコニウムの少なくとも1種を1～20 g/l、及び4,4'-イソプロピリデンジフェノールホルムアルデヒド縮合物のスルホン酸誘導体を0.2～5 g/l含有する水溶液に、陽極酸化したアルミニウム又はその合金を、通常50～100℃の温度で少なくとも10分浸漬することにより行なわれる。

該封孔処理液において酢酸重金屬塩又は弗化アルミニウムの濃度が1 g/lに満たない場合には充分な封孔効果が得られず、20 g/lを超える濃度では粉ふき現象を生ずるので好ましくない。また4,4'-イソプロピリデンジフェノールホルムアルデヒド重合物のスルホン酸誘導体の濃度が0.2 g/l未満の場合には粉ふき現象の防止及び処理液の安定化の効果が劣り、また5 g/lを超える濃度では^{効果}処理の向上は認められず、経済的にも不利である。

また、本発明の封孔処理は通常、上記封孔処理液のpHを約5.5～6.5の範囲として行なうのが好ましく、pHの調整を要する場合には、有機酸又は無機酸の1種又は2種以上を約0.1～2 g/l及び酢酸のアルカリ金屬塩又はアンモニウム塩を約0.1～4 g/l添加してpHを調整することがで

きる。

有機酸としては、例えば蟻酸、酢酸、プロピオン酸、クエン酸、乳酸、酒石酸、安息香酸、フタル酸、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸等が用いられる。また、無機酸としては例えばホウ酸、リン酸等が用いられる。

本発明に従い上記封孔処理液を用いてアルミニウム酸化皮膜の封孔処理を行なうことにより、すぐれた封孔効果並びに耐蝕性付与、粉ふき防止等の効果が得られるのみならず、該封孔処理液は安定性にすぐれた長時間の継続使用によつても処理効果の変動を生じないという特長を発揮する。

以下実施例及び比較例により本発明を説明する。

4,4'-イソプロピリデンジフェノールホルムアルデヒド重合物スルホン酸誘導体の合成

4,4'-イソプロピリデンジフェノール91.2部、0.4モルを70℃において32部の水酸化ナトリウムを含有する250部の水に溶解した。この溶液に連続攪拌下に16.2部の37%ホルムアルデヒド溶液を加えた後、温度を80℃に3時間保った。次いで125部の濃塩酸を加えて温度を95℃に2時間保った。次いで沈殿した粘稠な樹脂を5%溶液としての40部の水酸化ナトリウムを加えることによつて再溶解した。すべてが溶解した後、0.4モルのホルムアルデヒド-亜硫酸水素塩付加物(32.4部の37%ホルムアルデヒド溶液、40部の水および40部の亜硫酸水素ナトリウムから調製)を加えた。95℃における18時間の加熱および攪拌後、生成溶液を冷却し、塩酸によつてpHを6に調整し、30部の塩化ナトリウムに

つて塩析し、濾過および乾燥して157部の無色水溶性の粉末を得た。

実施例

1 アルミニウム板試料の調製

JIS-AIP3-Ⅱ Hアルミニウム板(組成: SiO_2 0.10%, Fe 0.50%, CuO 0.10%, Al 99.3%)から50×60×1mmの試片をとり、これを15% H_2SO_4 溶液中で、温度19～23℃、電流密度200 mA/dm²の条件下に40分間電解して陽極酸化皮膜を生成させた後水洗した。このようにして形成された酸化皮膜の厚さは12±0.5μmであつた。次いで水洗した試片を更に食用赤色2号(日本化薬製:商品名カヤク・アマランス)1 g/l又はアルミニウム・ブルー-LDW(Sandox社製品)1 g/lを含

有する染浴中で60℃、15分間染色を施し試料とした。

2 封孔処理液の調製

第1表に記載する如く酢酸ニッケル及び上記の如くして合成した4,4'-イソプロピリデンジフェノールホルムアルデヒド縮合物のスルホン酸誘導体を含み、酢酸-酢酸ナトリウムによりpHを5.5～6.5に調整して処理液を得た。

なお比較のため上記組成において4,4'-イソプロピリデンジフェノールホルムアルデヒド縮合物のスルホン酸誘導体の代りに従来公知のナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物を用いて処理液を調製した。

3 封孔処理

上記2項の如くして調製した処理液を所定時

間(2時間、5時間及び20時間)沸騰条件下に保つた後、これらの処理液に上記1項に従って調製したアルミニウム試料をそれぞれ20分間浸漬煮沸して封孔処理を行つた。

斯くして得られた封孔処理試料につき処理液の安定性、封孔状態及び粉ふき状態を調べるため下記の試験を行い、その結果を第2、3及び4表に示した。

処理液の安定性：

沸騰条件下の処理液の濁り及び沈殿の状態を観察する。

表面状態：

封孔処理後の試料表面のシミ、粉ふきの有無を観察する。

耐アルカリ性試験(JIS H-8601)：

35±1℃の10%水酸化ナトリウム水溶液を試験片に16～17滴下し、皮膜の溶けるまでの時間(秒数)を測定する。

亜硫酸溶液浸漬試験：

無水亜硫酸ナトリウム10g/lを含有し、酢酸でpH4.6～3.8とし、さらに5N-H₂SO₄でpH2.3とした水溶液中に90～92℃で20分間浸漬する。試料の重量減少から比重減少の値(%)を計算する。封孔が完全であればヤシ白くなる程度である。

キヤス試験：

JIS H-8601により8時間単位で腐蝕状態を見る(レイディングナンバーで表示)

表 1

処理方法 配合液(g/l)	従来方法				本発明	処理液	処理液
	1	2	3	4	5	6	7
酢酸ニッケル	5	5	5	5	5	5	5
4,4'-イソプロピリデンジフェノールホルムアルデヒドスルホン酸誘導体	0.5	1	2	-	-	-	-
ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物	-	-	-	0.5	1	2	-

第 2 表

(2 時間沸騰後の処理液で封孔処理)

試験項目 \ 処理液系	1	2	3	4	5	6	7
処理液安定性	安定	安定	安定	沈殿	沈殿	沈殿	沈殿
表面状態	良好	良好	良好	粉ふきあり	粉ふきあり	粉ふきあり	粉ふきあり
耐アルカリ性試験(秒)	90	90	90	60	60	65	55
亜硫酸溶液浸漬試験 (時/分)	10.5	10.1	8.9	23.9	22.0	20.6	29.9
キヤス試験	>9	>9	>9	7	7-8	7-8	7

第 3 表

(5 時間沸騰後の処理液で封孔処理)

試験項目 \ 処理液系	1	2	3	4	5	6	7
処理液安定性	安定	安定	安定	沈殿	沈殿	沈殿	沈殿
表面状態	良好	良好	良好	粉ふきあり	粉ふきあり	粉ふきあり	粉ふきあり
耐アルカリ性試験(秒)	85	90	90	60	60	60	50
亜硫酸溶液浸漬試験 (時/分)	10.9	10.5	9.9	24.6	24.2	22.3	31.5
キヤス試験	>9	>9	>9	7	7	7	7

第 4 表
(2 0 時間沸騰後の処理液で封孔処理)

試験項目 \ 処理液系	1	2	3	4	5	6	7
処理液安定性	安定	安定	安定	沈殿	沈殿	沈殿	沈殿
表面状態	良好	良好	良好	粉ふきあり	粉ふきあり	粉ふきあり	粉ふきあり
耐アルカリ性試験(秒)	85	90	90	55	55	55	45
亜硫酸溶液浸漬試験 (時/分)	11.1	10.5	10.3	29.7	28.3	28.1	34.2
キヤス試験	>9	>9	>9	7	7	7	7

第 2 ～ 4 表の結果から、本発明による封孔処理液の安定性が従来から使用されている処理液に比べて極めて良く、また本発明の封孔処理方法によつて処理した試料は、従来方法により処理した試料と比較して、耐蝕性が優れかつ継続処理液中の処理によつても粉ふき現象が見られないことがわかる。

(以 上)

代理人 井理士 三 枝 英 二